

**ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ
ПЕНТАХЛОРИДА СУРЬМЫ С АМИДАМИ И АМИНАМИ**

**THERMAL STABILITY OF COMPLEXES OF ANTIMONY PENTACHLORIDE WITH
AMIDES AND AMINES**

АБДЫЛДАЕВА Ф.А., БАТКИБЕКОВА М.Б.

Научно-исследовательский химико-технологический институт при КГТУ им. И.Раззакова
izvestiya@ktu.aknet.kg

ABDYLDAEVA F., BATKIBEKOVA M.

Scientific research institute of chemistry and technology under KSTU named after I.Razzakov

Рассмотрены закономерности термической устойчивости аддуктов пентахлорида сурьмы с алифатическими и ароматическими амидами и аминами $SbCl_5 \cdot L$ в зависимости от кристаллохимической структуры донорной молекулы амида или амина L.

There are considered the regularity of thermal stability of adducts of antimony pentachloride with aliphatic and aromatic amides and amines ($SbCl_5 \cdot L$) depending on crystallochemical structure of donor molecule of amide or amine (L)

Образование донорно – акцепторного соединения $A \cdot L$. (A – акцептор, L – донор) существенным образом влияет на свойства составляющих это соединение веществ A и L . Таким образом появляется возможность изменять физические и химические свойства веществ, вводя их в состав комплексов и побуждающими причинами к изучению кристаллических аддуктов пентахлорида сурьмы с амидами и аминами L общей формулы $SbCl_5 \cdot L$ являются:

- термическая неустойчивость $SbCl_5$;
- химическая неустойчивость $SbCl_5$;
- химическая агрессивность $SbCl_5$;

В гетеромолекулярных комплексах с переносом заряда $A^{\delta-} - L^{\delta+}$, образованных химически различными молекулами, такими как $SbCl_5$ и доноры L , всегда происходит более или менее значительный перенос заряда от донора L к акцептору A . Однако при наличии многоатомных доноров и акцепторов, какими и являются рассматриваемые в данной работе аддукты пентахлорида сурьмы $SbCl_5 \cdot L$, избыточный заряд оказывается распределенным по ряду атомов, то электростатическая составляющая межмолекулярного взаимодействия может не превышать значений, характерных для гомомолекулярных кристаллов [1]. Поэтому и вопросы геометрии и энергетики гетеромолекулярных кристаллических структур могут быть определены зависимостями, свойственными гомомолекулярным кристаллам. Из этого следует, что в ряду структурно родственных доноров, имеющих подобные формы и, как следствие, подобную кристаллическую структуру образованных ими аддуктов $SbCl_5 \cdot L$, должно иметь сходство зависимостей свойств кристаллических аддуктов $SbCl_5 \cdot L$ и донора L от изменяющихся характеристик последнего. Так как важнейшей характеристикой донорной молекулы является ее структура (геометрия), то одним из критериев, определяющим термическую стабильность вещества, является особенность геометрии донорной молекулы.

Вопросы влияния структуры (геометрии) органических соединений на их термическую устойчивость на основе характеристик термодинамического равновесия между конденсированными фазами рассмотрены в книге А. Убеллоде [2], где приведена классификация органических соединений, критерием которой являются особенности их кристаллохимической природы, предопределяющие механизм плавления. Согласно этой

классификации органические молекулы по их кристаллохимической структуре разделены на глобулярные, жесткие и гибкие.

Изучение термодинамических характеристик твердого и жидкого состояний большого числа веществ (глобулярных, жестких и гибких) привело к общему заключению: у всех известных веществ при $T_{пл}$ энтропия в расплавленном состоянии больше, чем в твердом и что переход из твердого состояния в расплавленное сопровождается увеличением «разупорядоченности» и различным типам кристаллической структуры свойственны неодинаковые способы разупорядочения, т.е. различные механизмы плавления. Среди множества кооперативных изменений, которые сопровождаются перестройкой структуры кристалла органических соединений, наиболее распространены позиционное, ориентационное и конфигурационное разупорядочение (плавление).

Позиционное разупорядочение представляет собой превращение в твердом состоянии, при которых структурные единицы вещества беспорядочно принимают новые положения с различными минимумами потенциальной энергии. При этом нарушается взаимное расположение частиц, характерное для кристаллической решетки, решетка расширяется, вследствие чего среднее расстояние между частицами приобретает значения, свойственные расплаву. Позиционное плавление практически полностью снижает все энергетические барьеры и в разупорядоченной решетке происходят другие типы разупорядочения (плавления).

Исходя из общего термодинамического представления о том, что плавление приводит к увеличению энтропии и это зависит от типа исходной кристаллической структуры, показано, что позиционная природа плавления присуща кристаллам всех типов молекул – глобулярным, жестким и гибким, но является преимущественными для веществ, молекулы которых имеют глобулярную форму[2].

Следовательно, позиционное плавление, по видимому, является универсальным механизмом плавления. Единственным механизмом плавления оно является тогда, когда иные пути перехода структуры кристалла в расплав отсутствуют.

Наряду с позиционным плавлением, распространение имеет ориентационное плавление. Имеются многочисленные признаки того, что отталкивание играет основную роль в ходе ориентационного разупорядочения молекул в кристаллах. Если плавление молекулярного кристалла происходит в результате комбинации двух механизмов – позиционного и ориентационного, то изменение структуры под влиянием ориентационного разупорядочения может значительно превосходить влияние позиционного плавления.

Для многих кристаллов, структурными единицами которых являются многоатомные молекулы, справедлива модель, рассматривающая взаимную ориентацию таких частиц в кристаллической решетке. В соответствии с классической теорией кристаллографических пространственных групп и лежащей в ее основе симметрией молекулярных точечных групп, когда структурная единица не является сферической, оси молекул в кристалле колеблются относительно равновесных положений и плавление связано с разупорядочением ориентации осей несферических молекул. Ориентационное плавление может, происходит не всегда, но вносит значительный вклад в общую энтропию плавления.

При плавлении кристаллов органических соединений с гибкими молекулами, т. е. молекулами могущих принимать различные конфигурации при сохранении свободной энергии, имеет место дополнительный механизм плавления, который называется конфигурационное разупорядочение, отличное от позиционного и ориентационного. В гомологическом ряду органических соединений с гибкими молекулами, имеющих различные функциональные группы

- OH, $>C=O$, -COOH, -NH₂, -NHR, NRR наблюдается явное чередование температур плавления при четных и нечетных числах атомов углерода. Концевые -CH₃ и различные функциональные группы - OH, $>C=O$, -NH₂, -COOH нарушают правильную упаковку молекул в кристаллах, их влияние сильнее при малой длине цепи и снижается соответственно ее



метильными группами являются «тяжелыми привесками», поскольку вступают в сильные дипольные взаимодействия и в образование водородных связей с такими же группами соседних молекул. Влияние положения таких функциональных групп в цепи или в цикле, что характерно для замещенных алифатических и ароматических амидов (такие исследованы в данной работе) сказывается следующим образом: температура плавления таких кристаллов наибольшая, когда группа находится вблизи от конца цепи или посередине, и причина заключается, по-видимому, в более сильном притяжении между функциональными группами соседних молекул. Следовательно, плавление зависит от тонкостей структуры (геометрии) кристаллических соединений и разнообразие кристаллохимических свойств обуславливают разную термическую устойчивость кристаллов.

В табл. 1 приведена классификация кристаллохимической структуры доноров L и температуры плавления аддуктов $SbCl_5 \cdot L$ и доноров L.

Таблица 1

Классификация кристаллохимической структуры доноров L и $T_{пл.}$ аддуктов $SbCl_5 \cdot L$ и L

Донор L	$T_{пл.}^{\circ}C,$ L [3,4,5]	Аддукт $SbCl_5 \cdot L$	$T_{пл.}^{\circ}C$ $SbCl_5 \cdot L$
1	2	3	4
Глобулярный			
Уротропин	263	$SbCl_5 \cdot (CH_2)_6 N_4$	180(разл)
Тетрагидрофуран	-65	$SbCl_5 \cdot C_4H_8O$	112-116
Циклогексанон	-45	$SbCl_5 \cdot C_5H_{10}O$	75
Жесткий			
Пиридин	- 42	$SbCl_5 \cdot C_5H_5 N$	175-176
α, α' -дипиридил	69,5	$SbCl_5 \cdot NC_5H_4 - C_5H_5 N$	70-75
γ, γ' - дипиридил	73	$SbCl_5 \cdot NC_5H_4 - C_5H_5 N$	95-96
хинолин	-15,6	$SbCl_5 \cdot C_9H_7N$	186-188
8 -оксихинолин	75-76	$SbCl_5 \cdot C_{10}H_8NO$	120-121
Гибкий			
Формаид	2,5	$SbCl_5 \cdot HCONH_2$	137-139
N-метилформаид	-	$SbCl_5 \cdot HCONHCH_3$	120-122
N,N-диметилформаид	-61	$SbCl_5 \cdot HCONH(CH_3)_2$	140-142
ацетаид	82-83	$SbCl_5 \cdot CH_3CONH_2$	105
N- метилацетаид	-	$SbCl_5 \cdot CH_3CONHCH_3$	120-122
N,N-диметилацетаид	-	$SbCl_5 \cdot CH_3CON(CH_3)_2$	125-126

N- ацетилпиперидин	-	SbCl ₅ · CH ₃ CONC ₅ H ₁₀	135-138
ацетанилид	115	SbCl ₅ · CH ₃ CONHC ₆ H ₅	124-126
о- ацетолуидид	110,4	SbCl ₅ · CH ₃ CONHC ₆ H ₄ CH ₃ -O	70-73
м-ацетотолуидид	65,5	SbCl ₅ · CH ₃ CONHC ₆ H ₄ CH ₃	74
п- ацетотолуидид	146-147	SbCl ₅ · CH ₃ CONHC ₆ H ₄ CH ₃ -n	108-112
о- ацетаминофенол	203	SbCl ₅ · CH ₃ CONHC ₆ H ₄ OH-O	70-73
м - ацетаминофенол	149	SbCl ₅ · CH ₃ CONHC ₆ H ₄ -OH	70-73
N – ацетил – п - фенилендиамин	161-162	SbCl ₅ · CH ₃ CONHC ₆ H ₄ NH ₂ -n	63
бензамид	132	SbCl ₅ · C ₆ H ₅ CONH ₂	84
бензанилид	163	SbCl ₅ · C ₆ H ₅ CONHC ₆ H ₅	138-140
N-N- дифенилбензамид	180	SbCl ₅ · C ₆ H ₅ CON(C ₆ H ₅) ₂	123
N -пиперидилбензамид	29-33	SbCl ₅ · C ₆ H ₅ CONC ₅ H ₁₀	105-108
дифениламин	53	SbCl ₅ · NH(C ₆ H ₅) ₂	60-61
α - нафтиламин	50	SbCl ₅ · NH ₂ C ₁₀ H ₇	118-120
анилин	- 6,1	SbCl ₅ · NH ₂ C ₆ H ₅	58-61
пиперидин	- 17	SbCl ₅ · NHC ₅ H ₁₀	68-70

Температура плавления аддуктов SbCl₅ с глобулярными донорами L.

Среди молекулярных органических кристаллов кристаллы уротропина обладают одной из плотнейших упаковок (0,72)- результат симметричной геометрической формы уротропина и высокого значения молекулярного координационного числа, равного 14 [5]. Аддукт уротропина с SbCl₅ имеет высокую температуру плавления среди аддуктов с близкими молекулярными массами, где донорным центром является атом азота, но доноры которых имеют жесткую или гибкую геометрию молекул. Но температура плавления аддукта SbCl₅ с уротропином ниже, чем температура возгонки самого уротропина (250⁰C), что свидетельствует о том, что плотность упаковки молекул SbCl₅ · L в кристаллической структуре аддукта ниже, чем плотность упаковки в кристалле молекул самого уротропина. Как видно из табл. 1 и 2 в зависимости от геометрии донора температура плавления аддуктов SbCl₅ · L с приблизительно равными молекулярными массами изменяется следующим образом (табл. 2): T_{пл.} SbCl₅ · L (глобулярный) > T_{пл.} SbCl₅ · L (жесткий) > T_{пл.} SbCl₅ · L (гибкий).

Таблица 2

Температура плавления аддуктов SbCl₅ · L и типы геометрии L

Донор L	Молек. масса SbCl ₅ · L	T _{пл.} , °C SbCl ₅ · L
---------	---------------------------------------	--

Утропин (глобулярный)	439,5	184(разл.)
α - нафтиламин (гибкий)	442,5	118-120
пиридин (жесткий)	378,5	175-177
пиперидин (гибкий)	384,5	68-70
тетрагидрофуран (глобулярный)	371,5	112-113
диэтиловый эфир (гибкий)	373,5	93-94
циклогексанон (глобулярный)	397,5	75
пентанон-3 (гибкий)	385,5	62

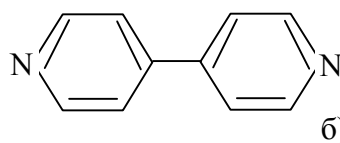
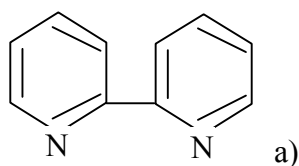
Температура плавления комплексов $SbCl_5 \cdot L$ глобулярных донорных молекула с $SbCl_5$ выше $T_{пл}$ аддуктов гибких молекул с $SbCl_5$ и среди кислородосодержащих доноров (табл.2):
 $T_{пл.} SbCl_5 \cdot \text{тетрагидрофуран} > T_{пл.} SbCl_5 \cdot \text{диэтиловый эфир}$,
 $T_{пл.} SbCl_5 \cdot \text{циклогексанон} > T_{пл.} SbCl_5 \cdot \text{пентанон -3}$.

Температура плавления аддуктов $SbCl_5$ с жесткими донорами L.

Влияние геометрии донора L на упаковку молекул $SbCl_5 \cdot L$ в кристалле прослеживается очень хорошо при рассмотрении температур плавления аддуктов пентахлорида сурьмы с пиридином и его производными. Плоская жесткая молекула пиридина в аддукте не имеет каких-либо препятствий для компактной упаковки в кристалле, что способствует максимальной стабилизации при переносе заряда и оптимальной ориентации донорной и акцепторной молекул в аддукте $SbCl_5 \cdot C_5H_5N$. Молекула пиридина, обладающая ароматичностью, при оптимальной ориентации по отношению к акцептору $SbCl_5 \cdot L$, образует аддукт, молекулы которых при упаковке в кристалле вынуждены располагаться более или менее параллельно друг другу. Такая компактная упаковка, вероятно, предполагает недостаточность свободного пространства для вращения молекул при разупорядочении структуры аддукта и приводит к повышению термической устойчивости аддукта $SbCl_5 \cdot \text{пиридин}$.

Такое повышение температуры плавления аддукта $SbCl_5 \cdot \text{пиридин}$, по сравнению, например, с температурой плавления аддукта $SbCl_5$ с пиперидином можно объяснить тем, что в аддукте $SbCl_5 \cdot \text{пиридин}$ ориентационное разупорядочение не вносит вклада в плавление аддукта $SbCl_5 \cdot C_5H_5N$ ввиду недостаточности пространства для поступательной и вращательной подвижности молекул до температуры плавления.

Влияние линейности жестких плоских молекул на термическую устойчивость соответствующего аддукта с $SbCl_5$ прослеживается при сравнении температур плавления аддуктов $SbCl_5$ с α, α' – дипиридиллом (а) и γ, γ' – дипиридиллом (б), температуры плавления которых соответственно равны 70-75 °С и 95-96 °С (табл.1).



Изменение температуры плавления с увеличением размера жестких молекул наблюдается при сравнении $T_{пл}$ аддуктов $SbCl_5$ с пиридином (175-176 °С), α, α' -дипиридиллом (70-75 °С) и γ, γ' -дипиридиллом (95-96 °С), где наблюдается понижение $T_{пл}$ аддуктов $SbCl_5 \cdot \alpha, \alpha'$ -дипиридил и $SbCl_5 \cdot \gamma, \gamma'$ -дипиридил по сравнению с $T_{пл}$ $SbCl_5 \cdot$ пиридин, несмотря на увеличение их молекулярной массы. Причина этого в увеличении размера донорной молекулы, что препятствует компактной упаковке молекул аддукта в кристалле и расплавы таких веществ содержат достаточно пространства для свободного вращения молекул при плавлении и плавление аддуктов $SbCl_5 \cdot \alpha, \alpha'$ -дипиридил и $SbCl_5 \cdot \gamma, \gamma'$ -дипиридил происходит при значительно низких температурах, чем плавление аддукта $SbCl_5 \cdot$ пиридин.

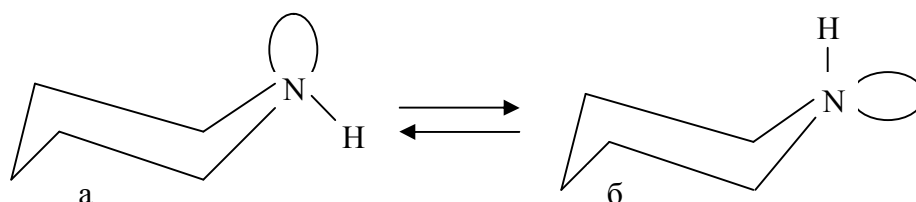
Температуры плавления аддуктов $SbCl_5$ с гибкими молекулами.

Выше рассмотрены температуры плавления аддуктов $SbCl_5$ с глобулярными и жесткими донорными молекулами в связи позиционным и ориентационным разупорядочением.

Особенность плавления веществ, содержащих гибкие молекулы, заключается в том, что они могут принимать различные конфигурации при сохранении свободной энергии. Такой процесс разупорядочения конфигурации молекул при плавлении представляет дополнительный механизм, свойственный гибким молекулам и отличный от позиционного и ориентационного плавления. Наличие такого дополнительного механизма плавления сопряжено с влиянием его на величину температуры плавления соответствующих аддуктов.

Влияние геометрии донорной молекулы (гибкой) на упаковку молекул аддуктов в кристалле можно рассмотреть при сравнении температур плавления аддуктов $SbCl_5$ с пиридином (175-177 °С) и с пиперидином (68-70 °С) имеющих приблизительно равные молекулярные массы (табл.2).

Молекула пиперидина, по данным электронографии, существует в основном в виде экваториального конформера (а) и небольших количеств примеси стерически затрудненной аксиальной формы (б) [6].



Торсионные углы часто деформируются уже при небольших затратах энергии, поэтому они могут значительно изменяться при переходе из одного агрегатного состояния в другое и молекула пиперидина очень чувствительна к своему агрегатному состоянию. Значительные затруднения возникают при этом для гош – и анти – равновесий фрагмента молекулы $CCNH$. Пиперидин имеет анти – конформацию в своей экваториальной форме NH [6].

Исходя из того, что предпочтительность экваториальной формы пиперидина является следствием меньшего торсионного напряжения, можно предположить, что при образовании аддукта пентахлорид сурьмы занимает экваториальные положения. Перемещение в гибкой молекуле пиперидина экваториального атома водорода в аксиальное положение приводит как к увеличению торсионных напряжений, так и к появлению значительных затруднений в существовании гош – и анти – равновесий для фрагмента $CCNH$ молекулы пиперидина. Все вышеприведенное и определяет плотность упаковки аддукта $SbCl_5$ с пиперидином и соответствующее низкое значение его температуры плавления.

Аналогичная картина наблюдается и для аддуктов производных пиридина и бензола: температуры плавления аддуктов $SbCl_5$ с гибкими донорными молекулами – бензойная кислота и ее производные – ниже температур плавления аддуктов пентахлорида сурьмы с жесткими молекулами – производными пиридина (табл.3).

Температура плавления аддуктов $SbCl_5 \cdot L$

донор L	молек. масса $SbCl_5 \cdot L$	Тпл. °C $SbCl_5 \cdot L$
бензойная кислота	421,5	71-74
бензамид	420,5	[7]
анилин	391,5	84
		58-61
никотиновая кислота	422,5	242
никотинамид	421,5	[7]
β -аминопиридин	390,5	176-178
		142-145

Относительно высокие температуры плавления аддуктов с производными пиридина, молекулы которых содержат такие функциональные группы как $-COOH$, $-CONH_2$, NH_2 , $>C=O$ по сравнению с аналогичными производными бензола наряду с образованием соответствующей донорно – акцепторной связи можно объяснить сохранением в аддуктах производных пиридина благоприятных структурных условий для межмолекулярных водородных связей, имеющих в кристаллах соответствующих вышеприведенных производных пиридина /8/.

В случае, если упаковка молекул аддуктов $SbCl_5$ с гибкими донорными молекулами, а также энергетическая предпочтительность является причиной неблагоприятных структурных условий для образования водородных связей, чем это имеет место между молекулами донора, аддукты таких доноров с пентахлоридом сурьмы имеют температуры плавления ниже, чем температуры плавления соответствующих доноров (табл.4).

Таблица 4

Температура плавления аддуктов $SbCl_5 \cdot L(k)$ и доноров L.

донор L	$SbCl_5 \cdot L$		L	
	молек. масса	Т _{пл.} °C	молек. масса	Т _{пл.} °C
o-HOC ₆ H ₄ NHCOCH ₃	450,5	70-73 [7]	151	149
n-NH ₂ C ₆ H ₄ NHCOCH ₃	450,5	63 [7]	151	161
C ₆ H ₅ CONH ₂	420,5	84	121	132

Концевые группы донорных молекул L – «привески» R кислот (R- COOH), амидов (R- CONH₂, R-CONH, R-CONHR, R-CON), образующих алифатические гомологические ряды, мешают упаковке молекул аддуктов $SbCl_5 \cdot L$ кристалле, то с чем с увеличением R – Т_{пл.} соответствующих аддуктов падает (табл.5).

Таблица 5.

Температура плавления аддукта $SbCl_5 \cdot L$

донор L	Т _{пл.} °C	$SbCl_5 \cdot L$
HCOOH	122	[7]

CH_3COOH	100-102 [7]
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	44 [7]
HCONH_2	137-139
CH_3CONH_2	105

Следовательно, одним из важных факторов, определяющих термическую стабильность комплексов $\text{SbCl}_5 \cdot \text{L}$ является геометрия донорной молекулы L.

Литература

1. Убеллоде А.Р. Расплавленное состояние вещества /Пер. с англ. под ред. Ю.И.Тарана. – М: Изд. Металлургия 1982 – 374 с.
2. Справочник химика. М.-Л.: Изд-во Химия 1964, - 1141 с.
3. Крам Д., Хэммонд Д. Органическая химия / Пер. под ред. А.Н. Несмеянова М: Изд-во Мир, 1964, 712 с.
4. Китайгородский А.Н. Молекулярные кристаллы –М.: Наука, 1971. – 424 с.
5. Буркетр У., Эллинджер Н. Молекулярная механика/Пер. с англ. С. Мاستрюкова – М: Мир 1966. – 364 с.
6. Баткибекова М.Б., Абдылдаева Ф.А., Стамбекова Б.Б. Физико-химические свойства комплексных соединений пентахлорида сурьмы с органическими донорами. Бишкек 1997. 195 с.